

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年4月4日 (04.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/27853 A1

(51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/02, 4/58

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08521

(22) 国際出願日: 2001年9月28日 (28.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-297753 2000年9月29日 (29.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP CORPORATION) [JP/JP]; 〒545-0013 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐田 勉 (SADA, Tsutomu) [JP/JP]. 武田 一成 (TAKEDA, Kazunari) [JP/JP]. 横田 有美子 (YOKOTA, Yumiko) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県大津市一里山4丁目27番14号 バイオニクス株式会社内 Shiga (JP). 西村直人 (NISHIMURA,

Naoto) [JP/JP]; 〒634-0061 奈良県橿原市大久保町343-3 松井マンション201号室 Nara (JP). 見立 武仁 (MITATE, Takehito) [JP/JP]; 〒635-0075 奈良県大和高田市野口65-4 Nara (JP). 山田和夫 (YAMADA, Kazuo) [JP/JP]; 〒635-0831 奈良県北葛城郡広陵町馬見北7丁目4-9-2 Nara (JP). 西島主明 (NISHIJIMA, Motoaki) [JP/JP]; 〒639-2206 奈良県御所市竹田25-1 Nara (JP). 虎太直人 (TORATA, Naoto) [JP/JP]; 〒634-0821 奈良県橿原市西池尻町90-1-203 Nara (JP).

(74) 代理人: 赤岡通夫 (AKAOKA, Michio); 〒541-0047 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

(57) Abstract: In a lithium secondary cell having a negative electrode, a positive electrode and, arranged between the electrodes, a polymer electrolyte layer, the internal resistance of the cell and the interfacial resistance between the electrode and the polymer electrolyte can be reduced by incorporating into the electrode, in advance, a polymer electrolyte precursor solution in a manner such that the electrode has a higher content of the precursor monomer and/or an oligomer thereof than that in the polymer electrolyte layer formed on the electrode.

(57) 要約:

負極と正極の間にポリマー電解質層を備えるリチウム二次電池の電池内部抵抗および電極とポリマー電解質間の界面抵抗は、電極内部にポリマー電解質前駆体溶液をあらかじめ保持させ、その上に形成したポリマー電解質層よりも電極内部に含まれる前駆体モノマーおよび/またはその低重合物の割合を高く保つことによって低減することができる。

FP03-0354-
00CN-TD
06.9.29
CA

WO 02/27853 A1

## 明 細 書

## リチウム二次電池

技術分野

本発明は、リチウム二次電池、詳しくはイオン伝導性高分子のマトリックスに非水電解液を保持させたポリマー電解質を用いるリチウム二次電池に関する。

背景技術

小型携帯電子機器の普及により、非水電解液を使ったリチウムイオン電池に続いて、ポリマー電解質を使ったポリマー電池が注目されている。この電池はリチウムイオン電池よりも更に軽量化、薄型化が可能であり、電解液の漏れがないなどの利点を有する。しかしながら電解質の固体化により、非水電解液を使ったリチウムイオン電池に比べて高負荷電流特性が悪くなる欠点が見られる。

その原因の一つとして、電極の内部抵抗および／または電極と固体電解質の界面抵抗にあると考えられる。

このポリマー電解質は、イオン伝導性高分子のマトリックスに非水電解液を保持させたものであり、これは該イオン伝導性高分子の前駆体であるモノマーを含んでいる非水電解液を電極の活物質層の表面にキャストし、その状態で該モノマーを重合させることによって作製される。

特開平10-218913号公報では、電極とポリマー電解質層の間の界面抵抗は、ポリマー電解質層中のマトリックス高分子の未反応モノマーおよびオリゴマーの量を30重量%以下に低くするこ

とによって改善することができるとしている。しかしながらこの技術は電極内部の抵抗を改善するものではないから、依然として電極内部の抵抗の改善は課題として残っている。

#### 本発明の開示

一般に電極は集電用金属導体部と活物質層とからなる。リチウム二次電池にあっては、少なくとも正極の活物質層は活物質粒子および必要に応じ添加される導電材粒子をバインダーで固めて形成される。負極の活物質層も同様に活物質粒子と場合により導電材粒子をバインダーで固めたものをリチウム金属またはその合金に代わって用いる場合がある。

電極の内部抵抗が問題となるのは活物質層が粒状の活物質を含んでいる場合である。もしこのような活物質層中にも集電材側からポリマー電解質層まで連続したポリマー電解質の相が形成されなければ、電極の内部抵抗および界面抵抗は高まるであろう。

そのため本発明は、リチウム金属、リチウム合金または電気化学的にリチウムを挿入／離脱し得る炭素材料を活物質とする負極と、リチウムを含有するカルコゲナイドを活物質とする正極と、負極と正極の間に配置され、非水電解液を保持するイオン伝導性高分子のマトリックスよりなるポリマー電解質を備えているリチウム二次電池において、正極および／または負極内部がイオン伝導性高分子の前駆体および／または低重合物を含んでいることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、比較例1の電池と比較した時の実施例1による本発明の電池の異なる電流値における放電容量を示すグラフである。

図 2 は、比較例 2 の電池と比較した時の実施例 2 および 3 による本発明の電池の図 1 と同様な放電容量を示すグラフである。

図 3 は、比較例 2 の電池と比較した時の実施例 2 および 3 による本発明の電池の充放電サイクル試験結果を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の電池は、あらかじめ用意した負極および正極それぞれにポリマー電解質層を形成し、両者を重ね合わせることによって作ることが可能であるが、これに限定されるものではない。

負極の活物質としては、以下の電極材料が挙げられる。すなわちリチウム金属、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、およびウッド合金などのリチウム金属含有合金などであるが、これらに限定されるものではない。これらの負極活物質は、単独あるいは 2 種以上の併用が可能である。

また、負極の活物質としては、黒鉛のような電気化学的にリチウムを挿入／脱離しうる炭素材料であることも可能である。より好ましい炭素材料は、非晶質炭素を表面に付着した黒鉛粒子である。この付着の方法としては、黒鉛粒子をタール、ピッチなどの石炭系重質油、または重油などの石油系重質油に浸漬して引き上げ、炭化温度以上の温度へ加熱して重質油を分解し、必要に応じて同炭素材料を粉砕することによって得られる。このような処理により、充電時の負極にて起こる非水電解液およびリチウム塩の分解反応が有意に抑制されるため、充放電サイクル寿命を改善し、また、同分解反応によるガス発生を防止することが可能となる。

また、本発明において正極に使用する正極活物質としては、以下

の材料が挙げられる。

すなわち、 $TiS_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO$ などのIV族金属化合物、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{12}$ 、 $VO_x$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ などのV族金属化合物、 $CrO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoS_2$ 、 $WO_3$ 、 $SeO_2$ などのVI族金属化合物、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ などのVII族金属化合物、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Ni_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CoS_2$ 、 $CoO$ などのVIII族金属化合物、または、一般式 $Li_xMX_z$ 、 $Li_xMN_yX_z$ （M、NはIからVII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲンを示す。）で表される、例えば、リチウム－コバルト系複合酸化物あるいはリチウム－マンガン系複合酸化物などの金属化合物、さらにポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料などであるが、これらに限定されるものではない。

特に負極活物質に炭素質材料を用いた場合には、正極活物質として、 $Li_x(A)_y(B)_zO_2$ （ここで、Aは遷移金属元素の1種または2種以上の元素である。Bは周期律表IIIB、IVBおよびVB族の非金属元素および半金属元素、アルカリ土類金属、Zn、Cu、Tiなどの金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素である。a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.30$ 、 $0 < c$ である。）で示される層状構造の複合酸化物もしくはスピネル構造を含む複合酸化物の少なくとも1つから選ばれることが望ましい。

代表的な複合酸化物は $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ （ $0 < x < 1$ ）などが挙げられ、これらを用いると

、負極活物質に炭素質材料を用いた場合に炭素質材料自身の充電・放電に伴う電圧変化（約  $1\text{ V vs. Li/Li}^+$ ）が起こっても十分に実用的な作動電圧を示すこと、および負極活物質に炭素質材料を用いた場合、電池の充電・放電反応に必要な  $\text{Li}$  イオンが電池を組み立てる前から、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  などの形で既に含有されている利益を有する。

さらに必要ならば黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、導電性金属酸化物などの化学的に安定な導電材が活物質と組合せて使用される。

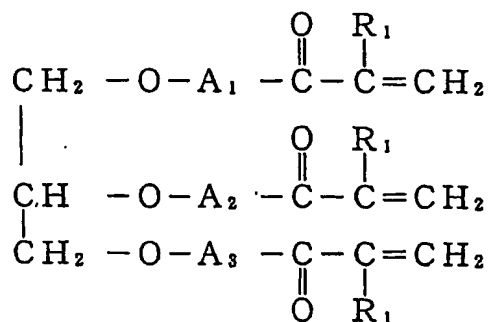
バインダーは、化学的に安定で、適当な溶媒には溶けるが非水電解液には冒されない熱可塑性樹脂の中から選ばれる。多種類のそのような熱可塑性樹脂が知られているが、例えば  $N$ -メチル-2-ピロリドン（NMP）に選択的に溶けるポリフッ化ビニリデン（PVDF）が好んで使用される。

電極は、活物質と必要な場合導電材とを、バインダー樹脂の溶液で練合してペーストをつくり、これを金属箔に適当なコーターを用いて均一の厚みに塗布し、乾燥後プレスすることによって作製される。活物質層のバインダーの割合は必要最低限とすべきであり、一般に  $1 \sim 25$  重量％で十分である。使用する場合、導電材の量は活物質層の  $2 \sim 15$  重量％が一般的である。

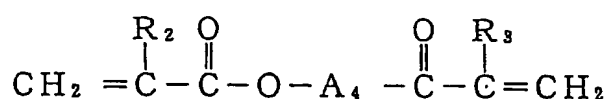
このようにして作製されたそれぞれの電極の活物質層と一体に、それぞれのポリマー電解質層が形成される。これらの層はイオン伝導性高分子マトリックス中にリチウム塩を含む非水電解液を含浸もしくは保持させたものである。このような層はマクロ的には固体の状態であるが、ミクロ的には塩溶液が連続相を形成し、溶媒を用いな

い高分子固体電解質よりも高いイオン伝導率を持っている。この層はマトリックス高分子のモノマーをリチウム塩含有非水電解液との混合物の形で熱重合、光重合などによって重合することによってつくられる。

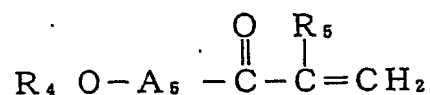
このために使用できるモノマー成分は、ポリエーテルセグメントを含んでいることと、重合体が三次元架橋ゲル構造を形成するように重合部位に関して多官能でなければならない。典型的なそのようなモノマーはポリエーテルポリオール末端ヒドロキシル基をアクリル酸またはメタアクリル酸（集合的に「（メタ）アクリル酸」という。）でエステル化したものである。よく知られているように、ポリエーテルポリオールはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールを開始剤として、これにエチレンオキシド（EO）単独またはEOとプロピレンオキシド（PO）を付加重合させて得られる。多官能ポリエーテルポリオールポリ（メタ）アクリレート単独または単官能ポリエーテル（メタ）アクリレートと組合せて共重合することもできる。典型的な多官能および単官能ポリマーは以下の一般式で表わすことができる。



( $R_1$  は水素原子あるいはメチル基、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  は、エチレンオキシド単位 (EO) を少なくとも 3 個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位 (PO) を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、PO と EO の数は  $PO/EO = 0 \sim 5$  の範囲内であり、かつ  $EO + PO \geq 35$  である。)



( $R_2$ 、 $R_3$  は水素原子あるいはメチル基、 $A_4$  は、エチレンオキシド単位 (EO) を少なくとも 3 個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位 (PO) を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、PO と EO の数は  $PO/EO = 0 \sim 5$  の範囲内であり、かつ  $EO + PO \geq 10$  である。)



( $R_4$  は低級アルキル基、 $R_5$  は水素原子あるいはメチル基、 $A_5$  は、エチレンオキシド単位 (EO) を少なくとも 3 個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位 (PO) を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、PO と EO の数は  $PO/EO = 0 \sim 5$  の範囲内であり、かつ  $EO + PO \geq 3$  である。)

リチウム塩を含む非水電解液の溶媒は、非プロトン性の極性溶媒である。その非限定的な例はエチレンカーボネート (EC)、プロ



ピレンカーボネート（PC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、またはそれらの混液である。ECと他の溶媒との混合溶媒が好ましい。

非水電解液は上の溶媒にリチウム塩を溶かして調製される。各種のリチウム塩が知られているが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが好んで使用できる。

モノマーとリチウム塩含有電解液との配合割合は、重合後混合物が架橋ゲル状ポリマー電解質層を形成し、かつその中で非水電解液が連続相を形成するには十分であるが、経時的に電解液が分離してしみ出すほど過剰であってはならない。これは一般にモノマー／電解液の比を30／70～2／98の範囲、好ましくは20／80～2／98の範囲とすることによって達成することができる。

モノマーおよび電解液の混合液は、重合方法に応じて熱重合の場合はペルオキシド系またはアゾ系重合開始剤を、光重合の場合は2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光増感剤を含むことができる。電極と一体化したゲル状ポリマー電解質層の形成は、それぞれの電極の活物質層の上にモノマーと非水電解液の混液をキャストし、加熱重合または紫外線照射などによる光重合を行えばよい。

最後に電極と一体化したポリマー電解質層を相互に張り合わすことによって本発明の電池が完成する。

本発明においては、負極活物質がリチウムまたはその合金である場合を除いて、電極の活物質層も内部にポリマー電解質を含有し、

しかも活物質層のポリマー電解質は電極間のポリマー電解質層よりもイオン伝導性高分子の前駆体および／またはその低重合物を大きい割合で含んでいる。活物質内部のポリマー電解質中の前記前駆体および／または低重合物の割合は、モノマーおよびダイマーとして重合前の前駆体の総重量を基準にして30～80％であることが好ましい。

電極間のポリマー電解質層は、前記したようにマクロ的には固体である。これに対し電極内のポリマー電解質は前駆体および／またはその低重合物を多く含むため網目構造の高分子マトリックスが未発達であり、そのため保持される非水電解液の連続相が電極内部において一層形成し易くなる。これが電極内部の抵抗およびポリマー電解質層との界面抵抗の低減に寄与するものと考えられる。

このことは実現するための好ましい一方法は、電極内部のポリマー電解質と、電極間のポリマー電解質に重合性官能基1個当りの分子量（官能基当量）の異なる前駆体を使用することである。非水電解液中同じ濃度で前駆体を含んでいる混液を同じ条件で重合させた場合、官能基当量の小さい、従って混液中の重合性官能基濃度の高い前駆体は官能基当量の大きい前駆体に比べて官能基1個当りの重合エネルギー量が少なくなるから未反応前駆体および／またはダイマーのような低重合物の割合が多くなるであろう。

実際には、官能基当量の小さい前駆体を含む非水電解液混液であらかじめ電極を含浸し、その後官能基当量の大きい前駆体を含む非水電解液混液をその上にキャストし、例えば紫外線照射により両方の前駆体を同時に重合させればよい。しかしながら本発明はこの方法に限られるものではなく、当業者に自明な他の方法もその範囲に

含まれるが、前記した方法は異なる前駆体／非水電解液混液を用意することを除いて特別の操作を要しないので、作業効率上最も好ましい。

### 実施例

以下の実施例は例証目的であって限定を意図しない。

#### 実施例 1

##### 1) 正極の作成

二酸化マンガ粉末 100 重量部、導電材としてアセチレンブラック 10 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 7 重量部を乾式混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 適量を加えて攪拌混合し、ペーストを得た。これを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミ箔にコーティングし、NMP を乾燥除去した後プレスしてシート状とし、30 × 30 mm にカットし、アルミニウム集電タブを溶接して正極を作成した。厚みは 70  $\mu\text{m}$  であった。

##### 2) 負極の作成

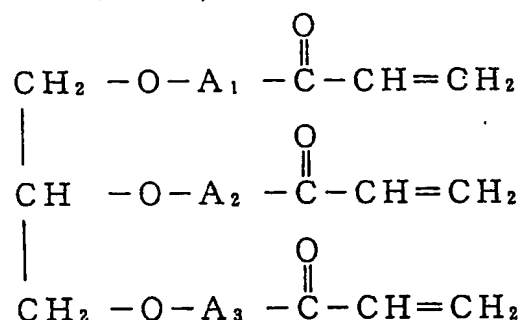
Li-Al 合金を 50  $\mu\text{m}$  厚の Ni メッシュ上にプレスで圧着した後 31 × 31 mm にカットし、Ni 集電タブを溶接して負極を作成した。厚みは 100  $\mu\text{m}$  であった。

##### 3) 非水電解液

プロレンカーボネート (PC) と、エチレンカーボネート (EC) と、ジエチルカーボネート (DEC) との 35 : 35 : 30 容積比混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 mol / l 濃度に溶解して調整した。

##### 4) ポリマー電解質層の作製

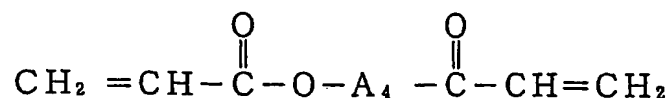
負極側：



( $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$  はそれぞれEO単位3個以上とPO単位一個以上含み、 $\text{PO}/\text{EO} = 0.25$ であるポリオキシアルキレン鎖)で表わされる分子量約8000の3官能ポリポリエーテルポリオールポリアクリレート(10重量%濃度となるように前記非水電解液に溶解し、これに2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)0.1重量%を加えて前駆体溶液とした。これを負極上にコーティングし、波長365nm、強度38mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を2分間照射し、負極と一体化した厚み40μmのポリマー電解質層を形成した。

正極側：

式：



( $\text{A}_4$  はEO単位3個以上とPO単位1個以上を含み $\text{PO}/\text{EO} = 0.25$ であるポリオキシアルキレン鎖)で表わされる分子量約3

0000の2官能ポリエーテルポリオールポリアクリレート(10重量%)を濃度となるように前記非水電解液に溶解し、これにDMPA 0.1重量%を加えた。この液に正極を一昼夜浸漬した後、負極のポリマー電解質層の作製に使用した同じ前駆体溶液中に1分間ディッピングし、引上げた後直ちに波長365nm、強度38mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を2分間照射し、正極と一体化したポリマー電解質層を形成した。全体の厚みは正極の厚みと殆ど変わらなかった。

#### 5) 電池の組立て

上で得られたポリマー電解質層と一体化した負極および正極をポリマー電解質層を内側にして張り合わせ、両面に熱可塑性プラスチックフィルムをラミネートしたアルミ箔の袋へ挿入し、減圧下開口部をヒートシールして電池を完成させた。

#### 比較例1

正極を、前記分子量約3000の2官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートを含んでいる前駆体溶液に一昼夜浸漬する工程を省略し、前記分子量約8000の3官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートを含んでいる前駆体溶液に一昼夜浸漬して引上げ、直ちに波長365nm、強度80mW/cm<sup>2</sup>の紫外線2分間を照射し、正極と一体化したポリマー電解質層を形成したことを除き、実施例1と同じ方法によって電池を作製した。ポリマー電解質層と一体化した正極全体の厚みはその前の正極の厚みと殆ど変わらなかった。

実施例1および比較例1の電池をそれぞれ定電流4, 10, 20および40mAで電池電圧2.5Vになるまで放電させた時の放電容量を図1のグラフに示す。また、超臨界クロマトグラフィーによ

り、作製直後の正極中のモノマーおよびダイマーを定量したところ、前駆体溶液中のモノマーを基準にして、実施例 1 ではモノマー 7 重量%、ダイマー 5 重量%であったが、比較例 1 ではモノマー 2 重量%、ダイマー 0 重量%であった。これらの結果より、電極内部のこれらモノマーおよび/またはダイマーの比率が高いと電池内部抵抗が低く、高負荷電流放電特性が改善されることが判明した。

## 実施例 2

### 1) 正極の作成

LiCoO<sub>2</sub> 粉末 100 重量部、導電材としてアセチンブラック 10 重量部、バインダーとして PVDF 5 重量部を乾式混合し、NMP 適量を加えて攪拌混合し、ペーストを得た。これを 20 μm 厚の Al 箔にコーティングし、NMP を乾燥除去した後プレスしてシート状とし、30 × 30 mm にカットし、Al 集電タブを溶接した正極を作成した。厚みは 70 μm であった。

### 2) 負極の作成

表面に非晶質炭素を付着した黒鉛粉末 100 重量部、導電材としてケッチェンブラック 1 重量部、バインダーとして PVDF 7.5 重量部を乾式混合し、NMP 適量を加え攪拌混合し、ペーストとした。これを 18 μm 厚の Cu 箔にコーティングし、NMP を乾燥除去した後プレスしてシート状とし、30 × 30 mm にカットし、Ni 集電タブを溶接して負極を作成した。厚みは 60 μm であった。

### 3) 非水電解液

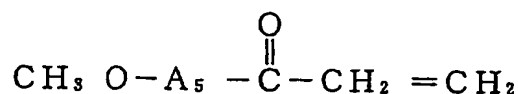
エチレンカーボネート (EC) と γ-ブチロラクトン (GBL)

との 3 : 7 容積比混合溶媒に、 $\text{LiBF}_4$  を  $1\text{mol/l}$  濃度に溶解し、非水電解液を調製した。

#### 4) ポリマー電解質層の作製

正極側：

上の非水電解液中、式



( $\text{A}_5$  は EO 単位 3 個以上と PO 単位 1 個以上を含み、 $\text{PO/EO} = 0.25$  であるポリオキシアルキレン鎖) で表わされる分子量約 220 の単官能ポリエーテルポリオールモノアクリレートを 5 重量%濃度に溶解し、これに DMPA 0.1 重量%を加えた前駆体溶液に上で得た正極を一昼夜浸漬し、前含浸した。

別に非水電解液中、実施例 1 の 4) で用いた分子量約 8000 の 3 官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートを 5 重量%溶解した前駆体溶液を用意し、これを上で前含浸した正極上にコーティングした。これに波長 365 nm、強度  $8\text{mW/cm}^2$  の紫外線を 10 分間照射し、正極と一体化した厚み  $20\mu\text{m}$  のポリマー電解質層を形成した。

負極側：

上の非水電解液中、実施例 1 の 4) で用いた分子量約 3000 の 2 官能ポリエーテルポリオールポリアクリレート 5 重量%を溶解した前駆体溶液を用意し、この溶液に負極を一昼夜浸漬し、前含浸した。

別に非水電解液中、実施例 1 の 4) で用いた分子量約 8 0 0 0 の 3 官能ポリエーテルポリオールポリアクリレート 5 重量%を含んでいる前駆体溶液を用意し、これを前含浸した負極上にコーティングし、波長 3 6 5 n m, 強度 8 m W / c m<sup>2</sup> の紫外線を 1 0 分間照射して負極と一体化したポリマー電解質層を形成した。そのポリマー電解質の厚みは 2 0 μ m であった。

#### 5) 電池の組立て

実施例 1 に同じ。

#### 比較例 2

正極および負極の前駆体溶液による前含浸を省略し、非水電解液中に分子量約 8 0 0 0 の前出 3 官能ポリエーテルポリオールポリアクリレート 1 0 重量%を溶解し、D M P A 0. 1 重量%を加えた前駆体溶液を直接コーティングし、波長 3 6 5 n m、強度 1 6 m W / c m<sup>2</sup> の紫外線を 1 0 分間照射してそれぞれの電極と一体化したポリマー電解質層を形成したことを除き、実施例 2 と同じ方法によって電池を作成した。ポリマー電解質層の厚みはいずれも 2 0 μ m であった。

#### 実施例 3

実施例 2 の負極活物質に人造黒鉛を用いることを除き、実施例 2 と同じ方法によって電池を作成した。

実施例 2、比較例 2 および実施例 3 の電池を定電流値 1 0 m A で 4. 1 V まで充電し、4. 1 V に到達した後は一定電圧で総充電時間 3 時間になるまで充電した。その後電池を定電流 4、1 0、2 0 および 4 0 m A で電池電圧 2. 7 5 V になるまで放電させた時の放電容量を図 2 のグラフに示す。



また、超臨界クロマトグラフィーにより、作製直後の電極中のモノマーおよびダイマーを定量し、下表の成績を得た。

電極	モノマー (w t %) *	ダイマー (w t %) *
実施例 2 正極	3 5	1
負極	6 8	2
実施例 3 正極	3 5	1
負極	5 0	1
比較例 2 正極	1 2	0
負極	2 6	1

\* 前駆体溶液中のモノマー基準

これらの結果より、正負極どちらも電極内部のモノマーおよび／またはダイマーの比率が高いと電池内部の抵抗が低く、高負荷電流放電特性が改善されることが判明した。

次に実施例 2、比較例 2 および実施例 3 の電池を上と同様に充電した後、定電流 10 mA で電池電圧 2.75 V に達するまで放電させ、この充電放電サイクルを繰り返した時の放電容量を図 3 のグラフで示す。この結果から、実施例 2, 3 はともに比較例 2 よりもすぐれているが、負極活物質として表面に非晶質炭素を付着させた黒鉛粉末を用いた実施例 2 は、黒鉛粉末をそのまた用いた実施例 3 よ

りも電解質との副反応が低く抑えられ、サイクル特性にすぐれていることが判明した。

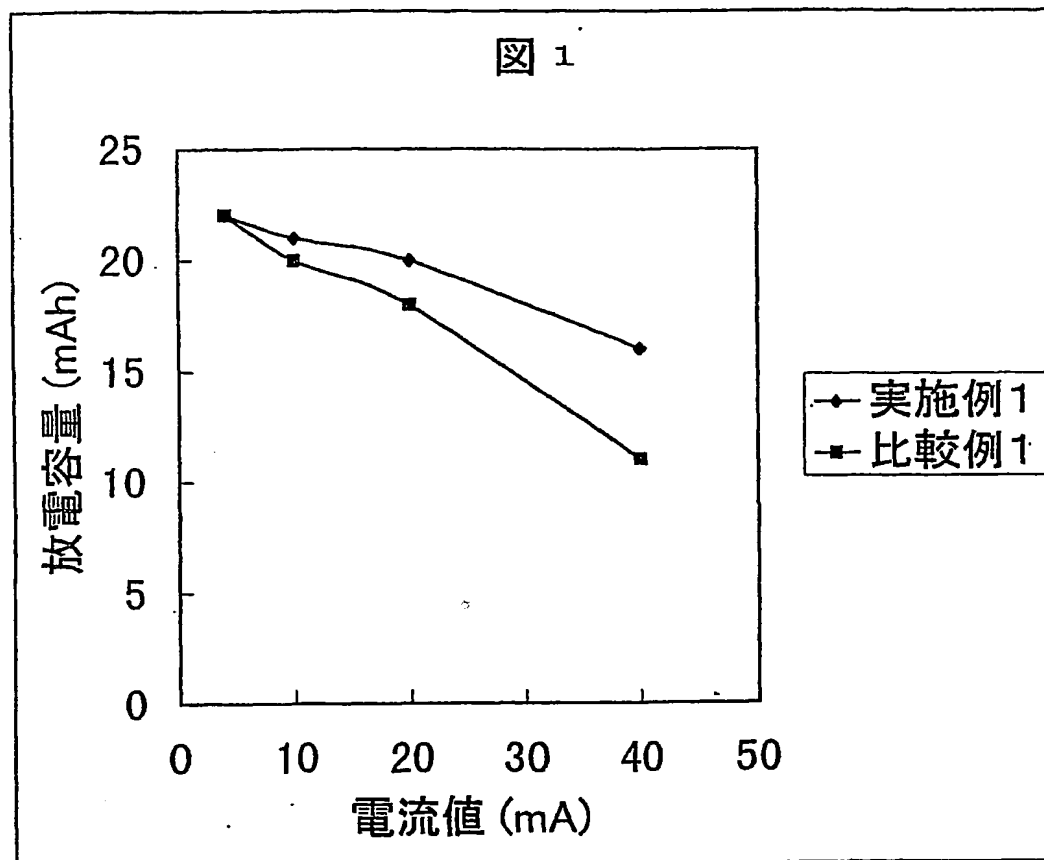
## 請 求 の 範 囲

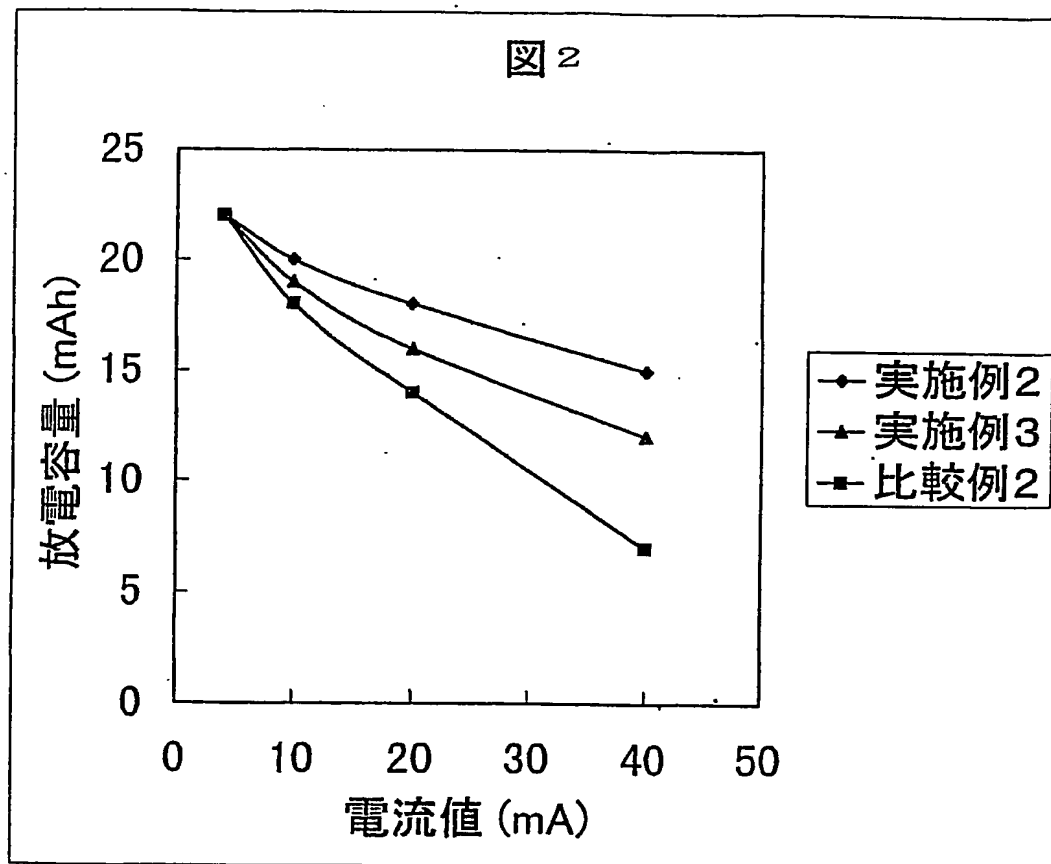
1. リチウム金属、リチウム合金または電気化学的にリチウムを挿入／脱離し得る炭素材料を活物質とする負極と、リチウムを含有するカルコゲナイドを活物質とする正極と、負極と正極の間に配置された、非水電解液を保持するイオン伝導性高分子のマトリックスよりなるポリマー電解質を備えているリチウム二次電池において、正極および／または負極内部がイオン伝導性高分子の前駆体および／または低重合物を含んでいることを特徴とするリチウム二次電池。

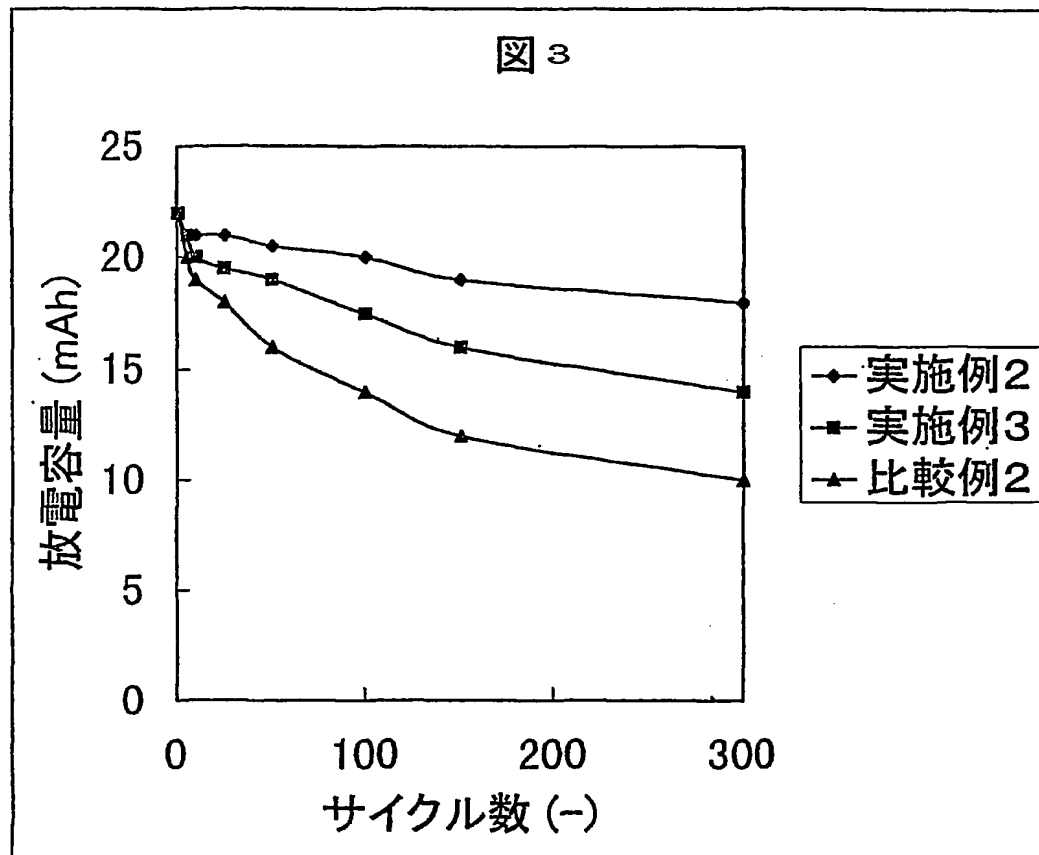
2. 正極および／または負極内部のイオン伝導性高分子の前駆体および／または低重合物の量は、重合前のイオン伝導性高分子の総重量の30～80重量％である請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 前記イオン伝導性高分子は、高分子鎖中にエチレンオキシド（EO）単位単独またはEO単位とプロピレンオキシド（PO）の両方を含むポリエーテルポリオール（メタ）アクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体である請求項1に記載のリチウム二次電池。

4. 負極活物質が、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着されたものである請求項1に記載のリチウム二次電池。







## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08521

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 4/02, 4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 4/02, 4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-188131 A (Hitachi Maxell, Ltd.),	1
Y	04 July, 2000 (04.07.00), Par. Nos. [0026] to [0036]; [table 1] (Family: none)	3, 4
Y	JP 6-96800 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Par. Nos. [0017] to [0019] (Family: none)	3
Y	JP 2000-90925 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), Par. Nos. [0022], [0064] to [0068] (Family: none)	4
A	JP 6-290810 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Full text	1, 3, 4
PA	JP 2001-332301 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 November, 2001 (30.11.01), Full text	1, 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 December, 2001 (07.12.01)Date of mailing of the international search report  
18 December, 2001 (18.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08521

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP 2001-319693 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.01), Full text	1, 3, 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08521

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 2  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
Claim 1 has a description which seems to mean that use is made of some types of ion-conducting polymers, that is, the one contained in the polymer electrolyte and the ones contained in the positive electrode and the negative electrode, respectively, and further an ion-conducting polymer to be polymerized is not specified. Accordingly, in claim 2, which is defined by referring to claim 1, an ion-conducting polymer which is meant by the phrase "an ion-conducting polymer before polymerization" is unclear.
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/08521

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 4/02, 4/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 4/02, 4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-188131 A (日立マクセル株式会社) 4. 7月. 2000 (04. 07. 00), 【0026】～【0036】段落, 【表1】 (ファミリーなし)	1 3, 4
Y	JP 6-96800 A (松下電器産業株式会社) 8. 4月. 1994 (08. 04. 94), 【0017】～【0019】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2000-90925 A (大阪瓦斯株式会社) 31. 3 月. 2000 (31. 03. 00), 【0022】, 【0064】	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 01

国際調査報告の発送日

18. 12. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子



4X 3033

電話番号 03-3581-1101 内線 3476

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	～【0068】段落 (ファミリーなし)	
A	JP 6-290810 A (三洋電機株式会社) 18. 10 月. 1994 (18. 10. 94), 全文 (ファミリーなし)	1、3、4
PA	JP 2001-332301 A (日本電池株式会社) 30. 11月. 2001 (30. 11. 01), 全文 (ファミリーなし)	1、3、4
PA	JP 2001-319693 A (日本電池株式会社) 16. 11月. 2001 (16. 11. 01), 全文 (ファミリーなし)	1、3、4

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 2 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求の範囲1では、イオン伝導性高分子にはポリマー電解質に含まれるものと正極、負極に含まれるものがあり、しかもいずれのイオン伝導性高分子を重合することも記載されておらず、請求の範囲1を引用した請求の範囲2において、「重合前のイオン伝導性高分子」がどのイオン導電性高分子を意味するのかが不明である。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。